

METHOD FOR PRODUCING 2C HYDROCARBON AND DEVICE THEREFOR

Patent Number: JP6080590
Publication date: 1994-03-22
Inventor(s): FUJIMOTO KAORU
Applicant(s): TOKYO GAS CO LTD
Requested Patent: JP6080590
Application Number: JP19920255457 19920901
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C9/06; B01J27/232; B01J35/04; C07C2/84; C07C11/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a method for producing a 2C hydrocarbon, facilitating to densely and readily produce its membrane-constituting film, permitting to produce the membrane in good performance reproducibility and in an improved yield, and capable of enhancing the selectivity of the 2C hydrocarbon and of improving the selectivity of ethylene without lowering the production activity of the 2C hydrocarbon; and to provide its device.

CONSTITUTION: The method for producing the 2C hydrocarbon by passing methane or a methane-containing gas on the membrane side of a membrane reactor in which the membrane 2 is formed on one surface of a lamellar support 1 comprising a porous material and passing oxygen or an oxygen-containing gas on the other, and simultaneously subjecting the raw materials to a methane oxidation-coupling reaction under constant conditions is characterized in that the support comprises preferably a silica/ alumina porous material and that the membrane comprises a dense membrane formed by coating one surface of the support with the slurry of a composition comprising Bi₂O₃, Li₂CO₃, K₂CO₃, and preferably further SnO, drying and calcining the coated support, and simultaneously melting the components comprising the Li₂CO₃ and K₂CO₃; and its device.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-80590

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 7 C 9/06 | | 9280-4H | | |
| B 0 1 J 27/232 | X | 9342-4G | | |
| 35/04 | 3 4 1 | 7821-4G | | |
| C 0 7 C 2/84 | | | | |
| 11/04 | | 9280-4H | | |

審査請求 未請求 請求項の数6(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-255457

(22)出願日 平成4年(1992)9月1日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年3月2日
 社団法人化学工学会発行の「化学工学会第57年会
 (1992) 研究発表講演要旨集(第1分冊)」に発表

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 藤元 薫

東京都品川区南大井6-18-1-1031

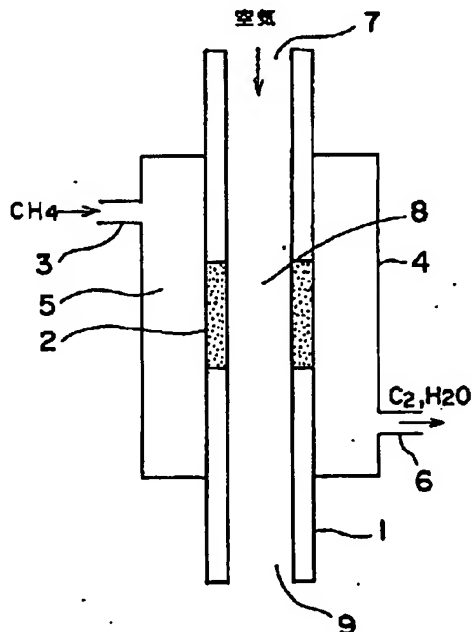
(74)代理人 弁理士 片桐 光治

(54)【発明の名称】 C2 炭化水素の製造方法およびその装置

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 メンブレンの構成膜が緻密で製造が容易であり、性能の再現性も良好で膜の歩留まりを向上できると共に、C₂炭化水素生成活性を低下させずに、C₂炭化水素への選択率が高く、エチレンへの選択率を向上できるC₂炭化水素の製造方法およびその装置を提供する。

【構成】 多孔質体よりなる層状支持体1の一方の表面にメンブレン2を形成したメンブレン反応器のメンブレン側にメタンまたはメタン含有ガスを、他方に酸素または酸素含有ガスを流通させつつ一定条件下にメタンの酸化カップリング反応を行なうC₂炭化水素の製造方法において、支持体が好ましくはシリカ・アルミナ多孔質体よりなり、メンブレンがB i: O₂, L i: CO₂およびK: CO₂、好ましくはさらにSnOよりなる組成物のスラリーを支持体の一方の表面に塗布・乾燥後焼成しつつ、L i: CO₂およびK: CO₂よりなる成分を溶解させ形成される緻密体の液膜よりなるC₂炭化水素の製造方法;およびその装置。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質体よりなる層状支持体の一方の表面にメンブレンを形成してなるメンブレン反応器のメンブレン側にメタンまたはメタン含有ガスを流通させ、他方に酸素または酸素含有ガスを流通させつつ、一定条件下にメタンの酸化カップリング反応を行なわせるC：炭化水素の製造方法において、該支持体がシリカ・アルミナ多孔質体よりなり、該メンブレンがB1：O₂、L1：CO₂およびK：CO₂よりなる組成物のスラリーを前記支持体の一方の表面に塗布・乾燥後焼成しつつ、該L1：CO₂およびK：CO₂よりなる成分を溶解させて形成される緻密体の液膜よりなることを特徴とする前記C：炭化水素の製造方法。

【請求項2】 該組成物中、それぞれB1：O₂がB1として1～50モル%、L1：CO₂がL1として10～70モル%、K：CO₂がKとして5～60モル%の範囲にある請求項1記載の方法。

【請求項3】 多孔質体よりなる層状支持体の一方の表面にメンブレンを形成してなるメンブレン反応器のメンブレン側にメタンまたはメタン含有ガスを流通させ、他方に酸素または酸素含有ガスを流通させつつ、一定条件下にメタンの酸化カップリング反応を行なわせるC：炭化水素の製造方法において、該支持体がシリカ・アルミナ多孔質体よりなり、該メンブレンがB1：O₂、SnO、L1：CO₂およびK：CO₂よりなる組成物のスラリーを前記支持体の一方の表面に塗布・乾燥後焼成しつつ、該L1：CO₂およびK：CO₂よりなる成分を溶解させて形成される緻密体の液膜よりなることを特徴とする前記C：炭化水素の製造方法。

【請求項4】 該組成物中、それぞれB1：O₂がB1として1～50モル%、SnOが1～50モル%、L1：CO₂がL1として10～70モル%、K：CO₂がKとして5～60モル%の範囲にある請求項3記載の方法。

【請求項5】 多孔質体よりなる層状の支持体、該支持体の一方の表面上に形成された請求項1記載のメンブレン、該メンブレンの形成された支持体を介して、該メンブレン側に直接隣接するメタンまたはメタン含有ガス流通域および反対側に直接隣接する酸素または酸素含有ガス流通域よりなることを特徴とする請求項1記載の方法に用いられる装置。

【請求項6】 多孔質体よりなる層状の支持体、該支持体の一方の表面上に形成された請求項3記載のメンブレン、該メンブレンの形成された支持体を介して、該メンブレン側に直接隣接するメタンまたはメタン含有ガス流通域および反対側に直接隣接する酸素または酸素含有ガス流通域よりなることを特徴とする請求項3記載の方法に用いられる装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、メタンの酸化カップリング反応によるC：炭化水素の製造方法および該方法に用いられる装置に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 特開平2-78636号公報には、アルミナ多孔質体よりなる管の表面にマグネシア担持酸化鉛触媒を被覆してなる反応管を用いてメタンの酸化カップリング反応を行なわせてエタン、エチレンなどのC：炭化水素を製造する方法およびその装置が開示されているが、該方法ではC：炭化水素への選択率は高いけれども、C：炭化水素生成活性が低い欠点がある。また、ここで形成される被覆膜は固体膜であるため、緻密膜の再現が殆ど不可能であるという欠点がある。

【0003】 日本化学会第68回触媒討論講演予稿集（発行日：平成3年9月2日）および化学工学会第24回秋季大会講演要旨集（発行日：平成3年9月16日）には、酸素イオン伝導度の高い酸化物を原料に冷間等方加圧法によりメンブレン反応器を作成し、酸化物表面を適当に処理することにより、C：炭化水素生成活性を向上させることができるメタンの選択的酸化カップリングについて報告されているが、C：炭化水素生成活性は向上するものの、C：炭化水素への選択率が十分でないという欠点がある。

【0004】 本発明は、メタンの選択的酸化カップリング反応によりC：炭化水素を製造するにあたり、メンブレンを構成する膜が緻密膜であってその製造が非常に容易であり、その性能の再現性も良好であって反応に使用できる膜の歩留まりを著しく向上させることができると共に、C：炭化水素生成活性を著しく低下させることなく、C：炭化水素への選択率が極めて高く、しかもエチレンへの選択率を著しく向上させることができるC：炭化水素の製造方法およびその装置を提供することを目的としている。

【0005】 すなわち、本発明は、多孔質体よりなる層状支持体の一方の表面にメンブレンを形成してなるメンブレン反応器のメンブレン側にメタンまたはメタン含有ガスを流通させ、他方に酸素または酸素含有ガスを流通させつつ、一定条件下にメタンの酸化カップリング反応を行なわせるC：炭化水素の製造方法において、該支持体が好ましくはシリカ・アルミナ多孔質体よりなり、該メンブレンがB1：O₂、L1：CO₂およびK：CO₂、好ましくはさらにSnOよりなる組成物のスラリーを前記支持体の一方の表面に塗布・乾燥後焼成しつつ、該L1：CO₂およびK：CO₂よりなる成分を溶解させて形成される緻密体の液膜よりなることを特徴とする前記C：炭化水素の製造方法；および多孔質体よりなる層状の支持体、該支持体の一方の表面上に形成された前記メンブレン、該メンブレンの形成された支持体を介して、該メンブレン側に直接隣接するメタンまたはメタン

3

含有ガス流通域および反対側に直接隣接する酸素または酸素含有ガス流通域よりなることを特徴とする前記方法に用いられる装置を提供するものである。

【0006】本発明において、支持体を構成する多孔質体として、例えば、公知のシリカ・アルミナ多孔質体、アルミナ、酸化ジルコニウム、ムライトなどの耐熱材料の多孔質体を使用することができる。

【0007】本発明方法で用いられる支持体の形状は、メンブレンを介して一方にメタンを流通させ、他方に酸素含有ガスを流通させることができる限り、特に制限されるものではない。例えば、チューブ状、プレート状などがあげられる。例えば、チューブ状支持体の外面上にメンブレンを形成させてなるメンブレン反応器のメンブレン側にメタンまたはメタン含有ガスを流通させ、チューブ内に酸素または酸素含有ガス、例えば空気を流通させつつ、一定条件下にメタンの酸化カップリング反応を行なわせることにより、エタン、エチレンなどのC：炭化水素が得られる。

【0008】本発明において、メタンの酸化カップリング反応は、通常反応温度600～1000℃、好ましくは750～850℃、反応圧力0～100気圧、好ましくは0～10気圧の条件下、流通式反応装置を用いて行なうことができる。

【0009】本発明におけるメンブレン反応器を構成するメンブレンは、B1：O₂、L1：CO₂およびK：CO₂、好ましくはさらにSnOよりなる組成物のスラリーを前記支持体の一方の表面に塗布後、焼成しつつ、L1：CO₂およびK：CO₂よりなる成分（以下MCと略称することがある。）を溶融させて形成される緻密体の液膜より構成される。ここに液膜とはスラリーコーティングした材料が焼成により溶融し生成したガラス状の緻密でピンホールのない触媒膜を言う。

【0010】本発明のB1：O₂、L1：CO₂およびK：CO₂、好ましくはさらにSnOよりなる組成物において、各成分の配合割合は、それぞれB1：O₂がB1として1～50モル%、好ましくは5～30モル%、L1：CO₂がL1として10～70モル%、好ましくは30～60モル%、K：CO₂がKとして5～60モル%、好ましくは20～40モル%、SnOが0～50モル%、好ましくは5～30モル%の範囲にある。B1：O₂の配合量が1モル%未満では触媒作用を発揮せず、好ましくない。

【0011】本発明において、B1：O₂、L1：CO₂およびK：CO₂、好ましくはさらにSnOよりなる組成物のスラリーとしては、例えば該組成物のメタノールスラリーなどが用いられ、スラリー濃度は、塗布しやすい範囲であれば特に制限されない。

【0012】本発明におけるスラリーの塗布方法としては、試験など小規模の場合には塗布場所を限定できる点で刷毛塗りが好ましいが、工業的には多量に処理できる

4

点で浸漬あるいはスプレー塗装方法が好ましい。

【0013】本発明において、B1：O₂、L1：CO₂およびK：CO₂、好ましくはさらにSnOよりなる組成物のスラリーを支持体の一方の表面に塗布・乾燥した後焼成が行なわれる。焼成は、例えば空气中600～1000℃の条件下に行なわれ、その際にL1：CO₂およびK：CO₂よりなる成分が溶融して、本発明のメンブレンを構成する緻密体の液膜が形成される。一般に固体無機膜の緻密体の形成は非常に困難を要するものであるが、本発明のメンブレンにおいては、このような液膜を利用することによりリークの無い薄膜を製作することが可能となる。

【0014】前記支持体がチューブ状の場合の本発明の装置の1例を示す図1を参照して、本発明の方法および装置について以下説明する。

【0015】図1において、本発明の装置は、例えばシリカ・アルミナ（SiO₂：Al₂O₃重量比＝1：2；以下SAという）多孔質体よりなるチューブ状支持体1、該支持体1の外面に形成されたメンブレン2、該メンブレン2の形成された支持体1を介してメンブレン側に隣接し、外管4との間に形成されるメタンまたはメタン含有ガス流通域5および支持体1内にあってメンブレン側と反対側に隣接する空気流通域8より構成される。ただし、チューブ状支持体1のメンブレン2以外の外表面は高温用シール材でコーティングすることなどによりガス非透過性とする。

【0016】図1において、メタン導入口3よりメタンが導入され、空気導入口7より空気が導入され、導入された空気は空気流通域8から酸素が支持体1を透過してメンブレン2に達し、メンブレン2上でメタン流通域5よりのメタンと接触し、所定の条件下にメタンの酸化カップリング反応が起り、C：炭化水素などが生成される。C：炭化水素などの生成物は生成物流出口6より流出し、導入された空気のうち未反応ガスは空気排出口9より排出される。

【0017】図2は、図1における支持体1とメンブレン2とを説明するための部分拡大図である。

【0018】別法として、チューブ状支持体1の内面上にメンブレン2を形成させ、該チューブ内にメタンを流通させ、外管4内に空気を流通させてもよく、この場合には外管4を省略し大気の状態でもよい。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、メタンの選択的酸化カップリング反応によりC：炭化水素を製造するにあたり、メンブレンを構成する膜が緻密膜であってその製造が非常に容易であり、その性能の再現性も良好であって反応に使用できる膜の歩留まりを著しく向上させることができると共に、C：炭化水素生成活性を著しく低下させることなく、C：炭化水素への選択率が極めて高く、しかもエチレンへの選択率を著しく向上させることがで

きる。

【0020】

【実施例】以下実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

【0021】実施例1

市販のシリカ・アルミナ多孔質体 ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比=1:2; 以下SAという) を粉碎した素焼粉 (粒径 $100\mu\text{m}$) を図1に示すごとくチューブ状に成型し、 1320°C で焼成してチューブ状支持体1 (ただし、メンブレン2を形成させる部分以外の外表面は高温用シール材でコーティングし、ガス非透過性とした。) を得た。このシリカ・アルミナ多孔質体には、不純物として鉄およびアルカリ・アルカリ土類酸化物が3重量%含まれている。 Bi_2O_3 、 SnO および $\text{Li}_{1.24}\text{K}_{0.76}\text{CO}_3$ よりなる組成物 ($\text{Bi} : \text{Sn} : \text{K} : \text{Li}$ (モル比) = 6 : 18 : 29 : 47) のメタノールスラリー (固形分濃度50重量%) を調製し、該スラリーを刷毛

10

塗り塗装方法によりチューブ状支持体1の外面に塗布・乾燥し、空气中 $700\sim 800^\circ\text{C}$ で1時間焼成し、該組成物中の $\text{Li}_{1.24}\text{K}_{0.76}\text{CO}_3$ (MC) 成分を熔融させて緻密体の液膜としてメンブレン2を形成させた。図1に示すごとく装置を用い、メタン導入口3より 90cc /分の割合でメタンを供給し、空気導入口7より 60cc /分の割合で空気を供給しながら、常圧下、 750°C で10時間メタンの酸化カップリング反応を行なった。得られた結果を表1に示す。 C_2 炭化水素、 CO_2 、 CO などの生成物は、メタネーター付きFIDにて定量した。

【0022】実施例2および比較例1~4

表1に示すメンブレンを用いる以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

| 実施例 および 比較例 | メンブレン | メンブレン組成 (モル比) | メタン反応速度 (mmol/hm ²) | 選択率(%) | | | |
|-------------------|---|---|------------------------------------|--------|------|------|-----------------|
| | | | | エタン | エチレン | CO | CO ₂ |
| 実施例1 | Bi ₂ O ₃ ・SnO・MC/SA | Bi:Sn:K:Li =6:18:29:47 | 155 | 83.2 | 6.5 | 2.6 | 7.7 |
| 実施例2 | Bi ₂ O ₃ ・MC/SA | Bi:K:Li =17:32:51 | 152 | 67.1 | 5.9 | 9.9 | 17.7 |
| 比較例1 | Bi ₂ O ₃ ・CeO ₂ ・MC/SA | Bi:Ce:K:Li =7:13:30:50 | 176 | 40.9 | 4.0 | 31.8 | 23.3 |
| 比較例2 | Bi ₂ O ₃ ・CCF・MC/SA | Bi:Cu:Co:Fe:K: Li=10:7:6:1: 29:47 | 201 | 22.4 | 1.0 | 10.4 | 66.2 |
| 比較例3 | PbO・MC/SA | Pb:K:Li =17:32:51 | 57 | 84.2 | 5.3 | 3.5 | 7.0 |
| 比較例4 | PbO/MgO/Al ₂ O ₃ | — | 408 | 91.2 | 0 | 8.8 | 0 |

【0024】実施例3

本願発明におけるメンブレンを構成する膜が緻密膜であってその性能の再現性が良好であることを実証するために、実施例1のものと比較例4のもの（前記特開平2-78636号公報に記載のもの）とについて、それぞれ反応に使用できる膜の歩留まりを求めたところ前者の歩

留まりが100%であったのに対し後者の歩留まりは2%に過ぎなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一態様を示す装置の略図である。

【図2】本発明の一態様における支持体とメンブレンとの部分拡大図である。

【図2】



技術表示箇所